

ein Beschichtungs-Mittel zur Verminderung von Lötrückständen.

Beschreibung

Elektronisches Bauelement und Beschichtungs-Mittel

5 Die Erfindung bezieht sich auf ein elektronisches Bauelement, insbesondere auf ein optoelektronisches Bauelement, mit einem Kunststoffgehäuse, das mindestens eine metallische Kontaktfläche aufweist. Sie bezieht sich weiterhin auf ein Beschichtungs-
10 mittel für ein derartiges Bauelement und auf ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Bauelements.

Beim Ein- oder Verlöten elektronischer Bauelemente treten häufig Lötrückstände auf nicht zur Verlotung vorgesehen Flächen auf. Dies stellt insbesondere bei den relativ kleinen
15 SMD-Bauelementen ein besonderes Problem dar. Bei optoelektronischen Bauelementen und hier insbesondere bei Empfangs- oder Sendebausteinen wie beispielsweise Lumineszenzdi-
dioden (LED) kann durch Lötrückstände auf dem Gehäuse die Funktion des lichtabstrahlenden bzw. -empfangenden Halbleiterbauelements beeinträchtigt und die Licht- bzw. Signalaus-
20 beute heruntergesetzt werden. Auch kann es bei engliegenden Anschluss-Kontakten oder Lötflächen leicht zu Kurzschlüssen durch das Lot gebildete Brücken entstehen.

25 Insbesondere bei vollautomatisierten Bestückungen von Platinen mit SMD-Bauelementen vermittelt eines sogenannten Pick-and-Place Prozesses treten Lötrückstände auf den Bauelementen auf. Ansätze mit lösungsmittelhaltigen Lacken oder Beschichtungen haben hier zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt.

30

Aufgabe der Erfindung ist es, ein elektronisches Bauelement zur Verfügung zu stellen, bei dem das Anhaften von Lötrückständen bzw. Lot an hierzu nicht vorgesehenen Flächen des Bauelement-Gehäuses weitestgehend verhindert ist. Im Besonde-
35 ren soll ein derartiges oberflächenmontierbares Bauelement entwickelt werden, das in Gurten verpackbar und mittels her-

kömmlichen Pick-and-Place Prozessen der Oberflächenmontage-
technik (SMT-Technologie) weiterverarbeitbar ist.

Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung des Bauelements
5 angegeben werden.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt mit einem Bauelement mit den
Merkmale des Patentanspruches 1, mit einem Verfahren mit den
Merkmale des Patentanspruches 8 und mit einem Beschichtungs-
10 Mittel mit den Merkmalen des Patentanspruches 15.

Bevorzugte Weiterbildungen und Ausführungsformen sind Gegen-
stand der Patentansprüche 2 bis 7, 9 bis 14 bzw. 16 bis 25.

15 Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Kunststoffgehäuse,
ausgenommen der metallische Lötbereich mit einer Lötmittel-
Antihaft-Schicht überzogen ist.

Die Erfindung schlägt vor, zur Vermeidung der insbesondere
20 bei Lötbädern oder einem Schwalllötvorgang auftretenden
Lötrückstände, in Form kleiner Lotansammlungen an nicht hier-
für vorgesehenen Stellen des elektrischen Bauelements, eine
Lötmittel-Antihaft-Schicht auf den nicht zur Verlotung vorge-
sehenen Bereichen der Oberfläche des elektrischen Bauelements
25 vorzusehen, die das Anhaften des Lots verhindert.

Nach einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung
ist vorgesehen, dass die Lötmittel-Antihaft-Schicht im we-
sentlichen aus Siloxan besteht.

30

Dem folgend ist besonders bevorzugt die Lötmittel-Antihaft-
Schicht eine auf polyethermodifiziertem Dimethylpolysiloxan
basierende Siloxanschicht.

35 Dem folgend ist die Lötmittel-Antihaft-Schicht bevorzugter-
weise durch eine 0,01 - 5%ige wässrige Lösung und besonders
bevorzugt durch eine 0,01 - 2,5%ige wässrige Lösung aufge-

bracht, die vorzugsweise keine weiteren Lösungsmittelzusätze enthält. Bei einer 0,01 - 2,5%igen wässrigen Lösung ist vorteilhafterweise die Klebfreiheit der Beschichtung gewährleistet, was für die Verwendung von Pick-and-Place-Prozesse der Oberflächenmontagetechnik von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die Aufbringung der Lötmittel-Antihaft-Schicht erfolgt nach einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bei Raumtemperatur.

Die Dicke der Lötmittel-Antihaft-Schicht, insbesondere bei den optoelektronischen Sende- und/oder Empfangsbaulementen beträgt besonders bevorzugt weniger 3µm und hat folglich weitestgehend keinen Einfluß auf die optische Eigenschaften der beschichteten Bauelemente.

Gemäß der Erfindung wird eine hocheffektive homogene Lötmittel-Antihaft-Schicht erzeugt, die vorteilhafterweise durch die spezielle chemische Struktur und durch den Einsatz wässriger Systeme keine schwerflüchtigen Lösungsvermittler mehr zum Einsatz bringt. Ein sich hieraus ergebender besonderer Vorteil liegt darin, dass nunmehr keine umweltunverträglichen Lösungsmittel mehr zum Einsatz kommen. Auch können keine Tropfenrückstände durch hochflüchtige Lösungsvermittler auftreten, die die einwandfreie Verlotung des elektrischen Bauteils erschweren oder verhindern. Ein bisher üblicher, thermischer Nachbearbeitungsschritt entfällt, was die Ausbeute erhöht und Produktionszeiten verringert. Funktionale Beeinträchtigungen der beschichteten Bauelemente treten nicht auf. Die erhaltenen Beschichtungen zeichnen sich weiterhin durch hohe Lagerstabilität und Homogenität aus, was die Qualität der Bauteile verbessert und die Ausfallquote verringert.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Beschichtungs-Mittel zur Verminderung von Lötrückständen auf nicht zur Verlotung vorgesehenen Flächen eines mehrere Flächen aufweisenden elektri-

schen Bauelements, das an mindestens einer Fläche zu verlöten ist, wobei auf den nicht für die Verlötung vorgesehenen Flächen des elektrischen Bauelements das Beschichtungs-Mittel aufzubringen ist, wobei das Beschichtungs-Mittel ein Siloxan ist.

Dem folgend besteht nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung das Beschichtungs-Mittel aus einem polyethermodifizierten Dimethylpolysiloxan.

Vorteilhafterweise ist das Beschichtungs-Mittel in einer 0,01 - 5%igen, besonders bevorzugt in einer 0,01 - 2,5%igen wässrigen Lösung zum Auftrag auf eine hierfür vorgesehene Fläche vorzugsweise ohne weitere Lösungsmittelzusätze gelöst. Hierdurch ist nach dem Aufbringen des Beschichtungs-Mittels und dem Verdampfen des Wassers der wässrigen Lösung ein gleichmäßiger Auftrag des Beschichtungs-Mittels gewährleistet, ohne dass sonstige schwerverdamfbare Lösungsmittelrückstände zurückbleiben. Ein sich hieraus ergebender Vorteil liegt darin, dass durch Einsatz einer wässrigen Lösung keine umweltunverträglichen Lösungsmittel mehr zum Einsatz kommen. Das Beschichtungs-Mittel zeigt keine sonst üblichen Verfärbungen oder Rückstände auf der Bauteiloberfläche aufgrund thermischer Zersetzungsreaktionen, die durch die früher notwendige Wärmebehandlung zur Verdampfung der Lösungsmittel entstanden.

Die wässrige Lösung wird vorzugsweise durch Stempeln (zum Beispiel mittels Tampon, Walze oder Schwamm), Tauchen (zum Durchziehen durch ein Tauchbad), Sprühen oder Applizieren durch Mikrodosierverfahren mit feinen Nadeln auf das gesamte Gehäuse des Bauelements aufgebracht. Eine mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung mögliche kurze Einwirkzeit von vorzugsweise zwischen ca. 1 und 30 Sekunden verhindert vorteilhafterweise weitestgehend ein schädigendes Eindringen der Lösung in das Kunststoffgehäuse. Dadurch können mechanische Schädigungen im Kunststoffgehäuse während des Lötprozesses

sowie während des Betriebs, wie zum Beispiel Delamination, reduziert werden.

Die Trocknung des Films erfolgt vorteilhafterweise in einem
5 Luftstrom, der keine erhöhten Temperaturen aufweisen muss.

Durch Verwendung der wässrigen Lösung ohne Lösungsmittelzu-
sätze werden gesundheitsgefährdende Ausgasungen größtenteils
vermieden. Das Beschichtungsmaterial zeigt weiterhin ein ge-
10 ringes Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt, insbeson-
dere einen geringen Dampfdruck. Verbrauchte Beschichtungslö-
sungen können folglich problemlos entsorgt werden und be-
schichteten Bauelemente können insbesondere wegen des geringen
Dampfdruckes in besonders kritischen Anwendungsbereichen, wie
15 zum Beispiel Automobilanwendungen im Innenraum, Consumerelek-
tronik und Medizinbereich eingesetzt werden.

Abgepufferte Beschichtungslösungen mit einem pH-Wert zwischen
ca. 5,0 und ca. 7,0 sind vorteilhafterweise bis zu drei Mona-
20 ten haltbar und einsetzbar.

Die Lötmittel-Antihaft-Schicht ist vorteilhafterweise sehr
lichtstabil und kann durch Zugabe von Lichtschutzmitteln und
UV-Absorbern (z. B. Benzophenone, Benzoriazole, sterisch-
25 gehinderte Amine mit pH vorzugsweise zwischen 6,0 und 7,5)
weiter gesteigert werden, wodurch die Strahlungs- und Witte-
rungsstabilität des Kunststoffgehäuses verbessert ist. Die
Beschichtung eignet sich vorteilhafterweise auch für opto-
elektronische Bauelemente mit intensiver und/oder energierei-
30 cher Strahlung, z. B. blaues Licht und UV-Strahlung emittie-
render Leuchtdioden und Hochleistungs-Leuchtdioden.

Die Beschichtungslösungen werden bevorzugt auf Thermoplastge-
häusen aus LCP, PBT, PET, PC, PA und/oder besonders bevorzugt
35 auf Polyphthalamid mit oder ohne Füllstoffzusatz (wie z. B.
Titanoxid, Siliziumoxid, Aluminiumoxid etc.) und/oder Epoxid-
harz-, Silikon- oder Acrylatvergussmassen (vorzugsweise

Epoxid-Anhydrid-Formstoffe) eingesetzt. Die Epoxidharz-, Silikon- oder Acrylatvergussmassen können Diffusormaterialien wie Calciumfluorid, Bariumsulfat, Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Glaskugeln etc. sowie Lumineszenzkonversionspigmente
5 enthalten.

Weitere Vorteile, Besonderheiten und zweckmäßige Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und dem im Folgenden in Verbindung mit der Zeichnung erläuterten
10 Ausführungsbeispiel. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Schnittdarstellung eines Ausführungsbeispiels eines verlöteten, erfindungsgemäßen elektrischen Bauelements mit einer Lötmittel-Antihaft-Schicht; und
15

Figur 2 eine schematische Schnittdarstellung eines verlöteten, herkömmlichen elektrischen Bauelements mit Lötrückständen.
20

In Figur 1 ist ein oberflächenmontierbares strahlungsemitrendes und/oder strahlungsempfindendes optoelektronisches Bauelement 1 in verlötetem Zustand dargestellt. Das Bauelement 1 ist hierbei mit zu verlötenden metallischen Lötbereichen 4
25 mittels des Lotes 3 mit den auf einer Platine 7 gedruckten Leiterbahnen 8 verlötet. Die anderen Bereiche 5 der Oberfläche 2 eines Kunststoffgehäuses 14 des Bauelements 1, die nicht zur Verlötung vorgesehen sind, sind mit einer Lötmittel-Antihaft-Schicht 6 überzogen. Bei dem erfindungsgemäßen Einsatz von polyethermodifiziertem Dimethylpolysiloxan
30 als wesentlichem Bestandteil der Lötmittel-Antihaft-Schicht 6 ist ein Benetzen von Oberflächen 5 des Kunststoffgehäuses 14 mit Lot, weitestgehend verhindert.

35 In Figur 2 ist eine solche ungewollte Benetzung bzw. Anhaftung 10, 11, 12 und 13 von Lot 3 auf nicht hierfür vorgesehenen Flächen 5 eines Gehäuses 14 eines herkömmlichen oberflä-

chenmontierbaren strahlungsemitternden und/oder strahlungsempfandenden optoelektronischen Bauelements 1 ohne Lötmitte-Antihaft-Schicht schematisch dargestellt. Wieder ist das Bauelement 1 in verlötetem Zustand dargestellt. Das Bauelement 1 ist wiederum mit den zu verlötenden Lötbereichen 4 mittels des Lotes 3 mit den auf einer Platine 7 gedruckten Leiterbahnen 8 verlötet. Hierbei kommt es zu vereinzelt Anhaftungen von Lötückständen 10 (Lot, Flussmittel, etc.) auf rauen oder leicht benetzbaren Stellen, beispielsweise der Linse einer LED, zu Anhaftungen von Lötückständen 11 in Winkeln oder Ecken der Oberfläche 2 des Bauelements 1, sowie zu Überhängen von Lot 12, die durch eine teilweise Benetzung der nicht zur Verlotung vorgesehenen Bereiche 5 entstehen, und sowie zu Kurzschlussbrücken 13, die durch auf der Oberfläche 2 zusammenfließendes Lot 3 zwischen einzelnen Kontakt- bzw. Lötflächen 4 entstehen.

Eine wässrige Lösung des Materials der Lötmitte-Antihaft-Schicht wird vorzugsweise durch Stempeln (zum Beispiel mittels Tampon, Walze oder Schwamm), Tauchen (zum Durchziehen durch ein Tauchbad), Sprühen oder Applizieren durch Mikrodosiervorgang mit feinen Nadeln auf das gesamte oberflächenmontierbare strahlungsemitternde und/oder strahlungsempfandende optoelektronische Bauelement aufgebracht. Eine mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung mögliche kurze Einwirkzeit von vorzugsweise zwischen ca. 1 und 30 Sekunden verhindert vorteilhafterweise weitestgehend ein schädigendes Eindringen der Lösung in das Kunststoffgehäuse. Dadurch können mechanische Schädigungen im Kunststoffgehäuse während des Lötprozesses sowie während des Betriebs, wie zum Beispiel Delamination, reduziert werden.

Die Trocknung des Films erfolgt vorteilhafterweise in einem Luftstrom, der keine erhöhten Temperaturen aufweisen muss.

Die wässrige Lösung des polyethermodifizierten Dimethylpolysiloxan setzt sich erfindungsgemäß aus 0,1 - 5% polyethermo-

difizierten Dimethylpolysiloxan, beispielsweise BYK348 der Firma Byk-Chemie GmbH, und deionisiertem Wasser zusammen. Hierdurch wird ein optimal trockenes Leadframe und ein homogen beschichtetes Gehäuse erreicht, ohne, dass hierfür spezielle Masken oder sonstige Hilfsmittel zur Anwendung kommen
5 müssen.

Besonders bevorzugt wird auf spezielle Wärmeeinwirkungen zur Trocknung oder zur Homogenisierung der Beschichtung verzichtet. Hierdurch wird eine höhere Ausbeute und eine schnellere
10 Produktion ermöglicht.

Die Lötmittel-Antihaft-Schicht enthält vorzugsweise ein Lichtschutzmittel und/oder einen UV-Absorber (z. B. Benzophenone, Benzoriazole, sterisch-gehinderte Amine mit pH vorzugsweise zwischen 6,0 und 7,5), wodurch die Strahlungs- und Witterungsstabilität des Kunststoffgehäuses verbessert ist.
15

Patentansprüche

1. Elektronisches, insbesondere oberflächenmontierbares strahlungsemittierendes und/oder strahlungsempfindendes opto-
5 elektronisches Bauelement (1), mit einem Kunststoffgehäuse (10), das mindestens einen metallischen Lötbereich (4) aufweist,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Oberfläche des Kunststoffgehäuses (10), ausgenommen
10 der metallische Lötbereich (4), zumindest teilweise mit einer Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) überzogen ist.
2. Elektronisches Bauelement nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
15 dass die Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) im wesentlichen Siloxan aufweist.
3. Elektronisches Bauelement nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
20 dass die Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) im wesentlichen Polysiloxan aufweist.
4. Elektronisches Bauelement nach einem der vorherigen Ansprüche,
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) im wesentlichen auf Methylpolysiloxan basiert.
5. Elektronisches Bauelement nach einem der vorherigen Ansprüche,
30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) im wesentlichen auf Dimethylpolysiloxan basiert.
6. Elektronisches Bauelement nach einem der vorherigen Ansprüche,
35 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) im wesentlichen auf polyethermodifiziertem Dimethylpolysiloxan basiert.

7. Elektronisches Bauelement nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
5 dass das Kunststoffgehäuse (14) einen strahlungsemitierenden und/oder strahlungsdetektierenden Halbleiterkörper enthält, der in einen für die emittierte und/oder empfangene Strahlung transparenten Kunststoff eingebettet ist.

10

8. Verfahren Herstellen eines elektronischen, insbesondere eines oberflächenmontierbaren strahlungsemitierenden und/oder strahlungsempfindenden optoelektronischen Bauelements (1) mit einem Kunststoffgehäuse (14), das mindestens
15 einen metallischen Lötbereich (4) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass ausschließlich das Kunststoffgehäuse oder ein Teil des Kunststoffgehäuses mit einer Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) beschichtet wird, die im wesentlichen Siloxan aufweist und in
20 einer wässrigen Lösung ohne weitere Lösungsmittelzusätze auf das Kunststoffgehäuse (14) aufgebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
25 dass eine 0,01 - 5%ige wässrige Lösung des Materials der Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
30 dass zur Herstellung einer weitestgehend klebfreien Lötmittel-Antihaftschrift eine 0,01 - 2,5%ige wässrige Lösung des Materials der Lötmittel-Antihaft-Schicht (6) verwendet wird.

35 11. Verfahren nach Anspruch 8, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet,

11

dass die gesamte Oberfläche des Gehäuses (14) einschließlich der Lötbereiche (4) mit der wässrigen Lösung, insbesondere durch Tauchen, Besprühen, Auftropfen und/oder mittels eines Schwamms oder dergleichen, beaufschlagt wird.

5

12. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Einwirkzeit bei der Beaufschlagung zwischen ca. 1 Sekunde und ca. 30 Sekunden liegt.

10

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die wässrige Lösung bei Raumtemperatur aufgebracht wird und nachfolgend eine Trocknung in Luft erfolgt ohne dass ein thermischer Nachbearbeitungsschritt erfolgt.

15

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine wässrige Lösung mit einem Phosphatpufferzusatz in einer Konzentration von 0,01 mmol/l bis 0,1 mmol/l verwendet wird.

20

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die wässrige Lösung einen Fungizidzusatz aufweist.

25

16. Beschichtungs-Mittel zur Verminderung von Lötrückständen auf nicht zur Verlötung vorgesehenen Flächen (5) eines mehrere Flächen aufweisenden elektronischen, insbesondere oberflächenmontierbaren strahlungsemitierenden und/oder strahlungsempfindenden optoelektronischen Bauelements (1) mit einem Kunststoffsgehäuse (14), das mindestens einen metallischen Lötbereich (4) aufweist, wobei das Beschichtungs-Mittel (9) im Wesentlichen ein Siloxan ist.

30

17. Beschichtungs-Mittel nach Anspruch 15,
wobei das Beschichtungs-Mittel (9) ein Polysiloxan ist.

35

18. Beschichtungs-Mittel nach Anspruch 16,
wobei das Beschichtungs-Mittel (9) ein Methylpolysiloxan ist.

19. Beschichtungs-Mittel nach Anspruch 17,
5 wobei das Beschichtungs-Mittel (9) ein Dimethylpolysiloxan
ist.

20. Beschichtungs-Mittel nach Anspruch 18,
wobei das Beschichtungs-Mittel (9) ein polyethermodifiziertes
10 Dimethylpolysiloxan ist.

21. Beschichtungs-Mittel nach einem der Ansprüche 12 bis 19,
wobei das Beschichtungs-Mittel (9) in einer 0,01 - 5%igen
wässrigen Lösung ohne weitere Lösungsmittelzusätze zum Auf-
15 trag auf eine hierfür vorgesehene Fläche gelöst ist.

22. Beschichtungs-Mittel nach Anspruch 20,
wobei die wässrige Lösung einen Phosphatpufferzusatz in einer
Konzentration von 0,01 mmol/l bis 0,1 mmol/l aufweist.

20

23. Beschichtungs-Mittel nach Anspruch 20 oder 21,
wobei die wässrige Lösung einen Fungizidzusatz aufweist.

24. Beschichtungs-Mittel nach einem der Ansprüche 12 bis
25 22, wobei die wässrige Lösung und folglich die fertige Löt-
mittel-Antihaft-Schicht (6), ein Antikorrosionsmittel auf-
weist.

25. Beschichtungs-Mittel nach einem der Ansprüche 12 bis
30 23, wobei die wässrige Lösung einen pH-Wert zwischen ca. 5,0
und ca. 7,0 aufweist.

26. Beschichtungs-Mittel nach einem der Ansprüche 12 bis 24,
wobei die wässrige Lösung und folglich die fertige Lötmittel-
35 Antihaft-Schicht (6), Lichtschutzmittel und/oder UV-Absorber,
bevorzugt mit einer Konzentration bis 1%, aufweist.

1 / 1

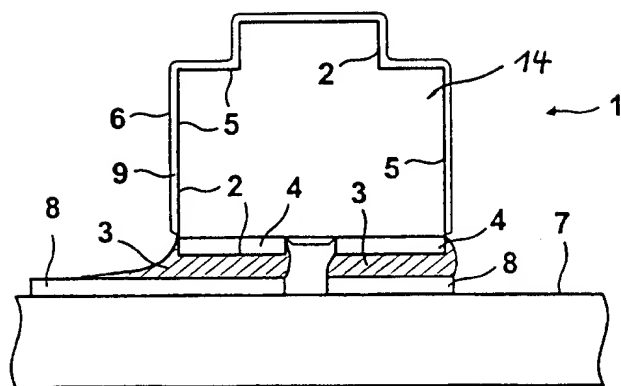


Fig 1

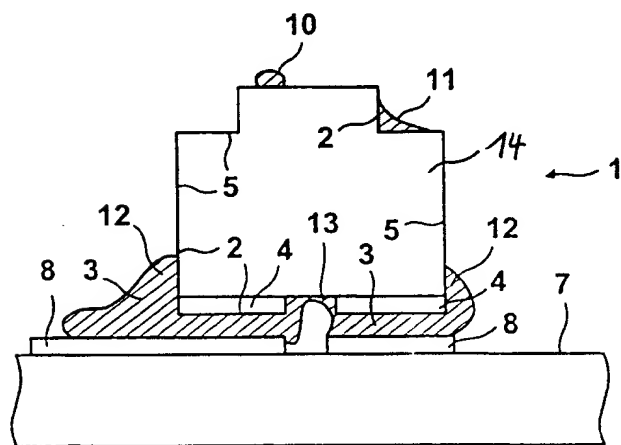


Fig 2

INTERNATIONALER RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9810920 A	19-03-1998	US 5789757 A AU 4074597 A EP 0925175 A	04-08-1998 02-04-1998 30-06-1999
JP 54135845 A	22-10-1979	JP 60010548 B	18-03-1985
SU 1152750 A	30-04-1985	KEINE	
JP 11168154 A	22-06-1999	US 5973337 A	26-10-1999
EP 0588040 A	23-03-1994	US 5265792 A CN 1086046 A, B DE 69329522 D EP 0739043 A EP 0843365 A JP 6177435 A US 5475241 A	30-11-1993 27-04-1994 09-11-2000 23-10-1996 20-05-1998 24-06-1994 12-12-1995
EP 0720241 A	03-07-1996	US 5472886 A JP 8236808 A	05-12-1995 13-09-1996
EP 0660403 A	28-06-1995	JP 3054021 B JP 7193070 A KR 184025 B US 5506451 A	19-06-2000 28-07-1995 15-04-1999 09-04-1996
US 5784258 A	21-07-1998	JP 10313076 A	24-11-1998
JP 02102594 A	16-04-1990	KEINE	

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Halbleiterbauelement, wie es in der Fernsehindustrie usw. verwendet wird. Sie betrifft insbesondere einen Festkörper-Farbbildsensor mit einer Photodiode.

Als Festkörper-Bildabtastbauelement ist derzeit ein Festkörper-Farbbildsensor in Form eines chipgebundenen Farbfilters/filtergebundenen Sensors erhältlich.

Bei dem auf einem Siliciumsubstrat gebildeten Halbleiterbauelement wurde bisher als Schutz vor Feuchtigkeit, die zur Metallkorrosion führt, die Oberfläche des Bauelements im allgemeinen mit einer SiO_2 -Schicht geschützt und dann durch Verkapselung hermetisch versiegelt.

Wenn die SiO_2 -Schicht Flecken aufweist, können verschiedene Probleme auftreten. Weist beispielsweise ein Festkörper-Farbbildsensor auf der Oberfläche des Bildbereichs Flecken auf, zeigen sich die Flecken als Schatten im Bild, so daß das Bild fehlerhaft erscheint. Mit einer Isolierschicht, beispielsweise einer SiO_2 -Schicht, bedeckte Halbleiterbauelemente, die nicht weiter behandelt werden, neigen zur elektrischen Aufladung, so daß die Flecken aus Staub und dergleichen leicht an der Oberfläche des Bauelements haften bleiben. Das Aufladungsrisiko ist besonders groß bei der Montage, bei der das Halbleiterbauelement in eine Baugruppe eingefügt wird.

In diesem Zusammenhang ist das Auftragen eines antistatisch wirkenden Mittels oder die Bildung einer transparenten Harzschicht, die ein antistatisch wirkendes Mittel enthält, auf der Oberfläche des Halbleiterbauelements vorgeschlagen worden. Gemäß diesem Vorschlag (japanische Patentanmeldung Nr. Sho 59-92338, KOKAI-Nr. Sho 60-236374) wird die äußerste Oberfläche des Halbleiterbauelements oder das Farbfilter-Halbleiterbauelement auf dem Chip entsprechend behandelt.

Das Farbfilter besteht daneben aus einem organischen Material. Es besteht die Möglichkeit, daß sich in dem organischen Material Mikroorganismen entwickeln und ausbreiten. Auch durch Verunreinigungen auf Vorder- und Rückseite der abdichtenden Glasplatte können sich Mikroorganismen entwickeln und ausbreiten. Um dergleichen abzuwenden, wird die gleichmäßige Beschichtung der äußersten Oberfläche des Farbfilters oder der Oberflächen des Abdichtglases mit einem transparenten Harz, das ein Schimmelverhütungsmittel enthält, vorgeschlagen (japanische Patentanmeldung Nr. Sho 58-167731, KOKAI-Nr. Sho 60-58681).

Dabei handelt es sich jedoch um eine Schutzschicht, die durch Gießen oder Schleuderbeschichten gebildet wird. Dabei ist es schwierig, eine Schicht mit einer Dicke in der Größenordnung eines Nanometers zu bilden. Außerdem besteht die Gefahr, daß die als Dünnschicht gebildete Schutzschicht sich gern von der Oberfläche ablöst.

Patent Abstracts of Japan, Band 14, Nr. 336 (E-953) vom 19. Juli 1990 und die JP-A-2113523 betreffen die Bildung einer monomolekularen Schicht aus organischem Siliciumoxid auf Silicium durch Behandlung der Silicioberfläche mit einem Chlorsilan wie Trimethylchlorsilan.

Zusammenfassung der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Halbleiterbauelement zur Verfügung zu stellen, das mit einer Schutzschicht versehen ist, die hervorragend wasser- und ölabweisend, haltbar sowie schmutzabweisend ist, indem eine sehr dünne gleichmäßige Schicht mit einer Dicke im Nanometerbereich auf der Oberfläche eines Halbleiterbauelements oder eines Farbfilters gebildet wird. Es ist auch die Aufgabe der Erfindung, ein Herstellungsverfahren dafür zur Verfügung zu stellen.

Für die Zwecke der Erfindung wird eine chemisch gebundene Schicht mit Siloxanbindungen auf der Oberfläche eines Halbleiterbauelements oder eines Farbfilters eines Festkörper-Farbbildsensors gebildet.

Bei der vorliegenden Erfindung sollte die chemisch gebundene Schicht vorzugsweise eine monomolekulare Schicht sein.

Da auf der Oberfläche eines Halbleiterbauelements oder eines Farbfilters eines Festkörper-Farbbildsensors eine chemisch gebundene Schicht mit Siloxanbindungen gebildet ist, ist mit der Erfindung eine Schutzschicht erhältlich, die hervorragend wasser- und ölabweisend, haltbar und schmutzabweisend ist. Weil diese Schicht außerordentlich dünn und in Nanometern oder Ångström (1 Ångström = 0,1 nm) zu messen ist, bildet sie eine Schutzschicht von hervorragender Transparenz und beeinträchtigt die Funktion des Festkörper-Farbbildsensors nicht.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist ein schematisches Schnittbild der Oberfläche des erfindungsgemäßen Halbleiterbauelements, das das Verfahren nach Beispiel 1 darstellt;

Fig. 2 ist ein schematisches Schnittbild der Oberfläche des erfindungsgemäßen Halbleiterbauelements vor der Behandlung nach Beispiel 1;

Fig. 3 ist ein schematisches Schnittbild eines Festkörper-Farbbildsensors, bei dem ein Halbleiterbauelement, ein Farbfilter und eine transparente Platte dicht aneinander haften, womit das Verfahren nach Beispiel 2 dargestellt wird;

Fig. 4 ist ein schematisches Schnittbild eines Festkörper-Farbbildsensors, bei dem ein Halbleiterbauelement und ein Farbfilter dicht aneinander haften, womit das Verfahren nach Beispiel 3 dargestellt wird;

Fig. 5 ist eine Explosionszeichnung eines schematischen Schnittbilds eines Festkörper-Farbbildsensors, der ein Halbleiterbauelement und ein Farbfilter mit transparenter Platte aufweist, womit das Verfahren nach Beispiel 4 dargestellt und der Zustand bei Bildung der monomolekularen Schutzschicht gezeigt wird;

Fig. 6 ist eine Explosionszeichnung eines schematischen Schnittbilds eines Festkörper-Farbbildsensors, womit das Verfahren nach Beispiel 4 dargestellt und der Zustand der Haftbereiche beim Ätzen gezeigt wird;

Fig. 7 ist ein schematisches Schnittbild eines erfindungsgemäßen Festkörper-Farbbildsensors, womit das Verfahren nach Beispiel 4 dargestellt und der Zustand des Halbleiterbauelements und des Farbfilters, die zusammengefügt sind, gezeigt wird.

Fig. 8 ist eine schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit; und

Fig. 9 ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Messen des Kontaktwinkels.

1. Halbleiterbauelement
2. Oxidschicht
3. Hydroxylgruppe
4. monomolekulare Schicht
5. transparente Platte
6. Farbfilter
7. Klebemittel
8. Klebebereiche

9. Flüssigkeitstropfen
10. Injektionsnadel
11. Siliciumsubstrat
12. CCD-Kamera

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäße chemisch gebundene Schicht wird durch Reaktion zwischen einem Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel und einer auf der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppe auf der Oberfläche gebildet.

Wenn die Oberfläche durch eine SiO_2 -Schicht geschützt ist, ist eine große Zahl von Hydroxylgruppen vorhanden. Ist die Oberfläche jedoch ein Harz, wie es bei einem Farbfilter-Festkörper-Bildabtastbauelement auf einem Chip der Fall ist, ist nur eine sehr kleine Zahl von Hydroxylgruppen vorhanden, und die Oberfläche kann hydrophil gemacht werden, indem man sie einer Plasmabehandlung oder einer Bestrahlung mit UV-Licht unterwirft oder eine Siloxanschicht bildet.

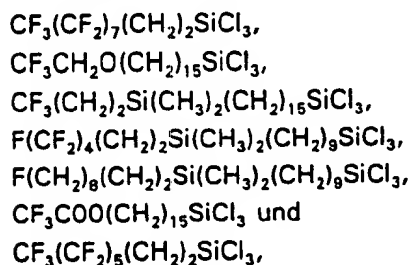
Erfindungsgemäß wird die hydrophile Oberfläche mit einem nichtwässrigen Lösungsmittel in Kontakt gebracht, das ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit gerader Kohlenstoffkette, beispielsweise ein Fluoralkyl oder ein Alkyl, enthält, um die Chlorsilylgruppe ($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$, wobei $n = 1, 2$, oder 3 und X eine funktionelle Gruppe bedeutet) des Mittels mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche umzusetzen, so daß sich auf der Oberfläche eine aus dem Behandlungsmittel bestehende monomolekulare Schicht bilden kann.

Bei einem anderen Verfahren wird eine Oberfläche mit einem nicht wässrigen Lösungsmittel in Kontakt gebracht, das ein Chlorsilanderivat mit mehr als zwei Chloratomen enthält, die direkt an das Siliciumatom gebunden sind, um das Derivat mit der Hydroxylgruppe auf der Oberfläche umzusetzen. Dann wird die Oberfläche mit einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel gewaschen, um das auf der Oberfläche verbliebene überschüssige Derivat zu entfernen. Dadurch erhält die Oberfläche eine Silanolschicht mit einer großen Anzahl von Hydroxylgruppen.

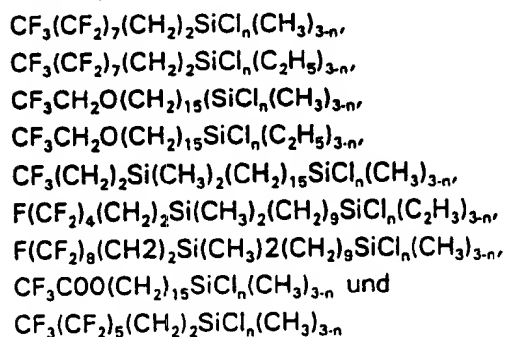
Anschließend wird ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit unverzweigtem Fluoralkyl oder Alkyl an die Hydroxylgruppen der Silanolschicht gebunden, wodurch auf der Oberfläche eine chemisch gebundene monomolekulare Fluoralkyl- oder Alkylschicht gebildet wird.

Erfindungsgemäß ist es möglich, eine monomolekulare Fluoralkyl- oder Alkylschicht sehr geringer Dicke im Nanometerbereich auf der Oberfläche beispielsweise eines Halbleiterbauelements, eines Farbfilters, einer transparenten Platte o.ä. zu bilden. Die Oberfläche der erzielten Schicht ist weniger leicht zu beschädigen, außerordentlich haltbar, wasser- und öl- sowie schmutzabweisend.

Beispiele von Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmitteln mit Fluoralkyl für die Erfindung sind nicht nur Trichlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel wie



sondern auch Monochlorsilan- oder Dichlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit niederem Alkyl wie



(wobei n entweder 1 oder 2 bedeutet)

Von den genannten ist das Trichlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel am meisten bevorzugt, weil die Chlor-Silicium-Verbindungen, die nicht mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche umgesetzt werden, mit benachbarten Chlor-Silicium-Verbindungen reagieren, wobei Siloxanbindungen entstehen, so daß die chemische Bindung der Schicht verstärkt wird.

Von den Trichlorsilanderivaten sind $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (wobei n eine ganze Zahl zwischen etwa 3 und 25 ist, was sehr gut handhabbar ist) wegen der guten Ausgewogenheit ihrer wasser-, öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften und ihrer funktionellen Eigenschaften wünschenswert. Wenn Ethylen oder Acetylen in die Alkylkette eingebaut wer-

den, können nach der Bildung der monomolekularen Schicht durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen in einer Größenordnung von 5 Megarad Molekülbrücken gebildet werden. Auf diese Weise kann die Härte der erfindungsgemäßen monomolekularen Schicht weiter verbessert werden.

Das Fluoralkyl oder das Alkyl der für die Erfindung verwendbaren Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel kann sowohl unverzweigt sein, wie oben angegeben, als auch verzweigt. Außerdem kann das erfindungsgemäße Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mehr als zwei Fluoralkyl- oder Alkylsubstituenten haben (d.h. Substituenten der allgemeinen Formel R_2SiCl_2 , R_3SiCl , $R_1R_2SiCl_2$ oder $R_1R_2R_3SiCl$ usw., wobei R , R_1 , R_2 und R_3 ein Fluoralkyl oder ein Alkyl bedeuten). Zur Verstärkung der Adsorptionsdichte ist im allgemeinen die unverzweigte Form bevorzugt.

Bei einer der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, insbesondere wenn die Oberfläche aus Harz ist, wird bevorzugt eine Silanolschicht auf der Oberfläche gebildet, um diese hydrophil zu machen, bevor die monomolekulare Schicht gebildet wird. Zur Bildung der Silanolschicht werden bevorzugt Chlorsilanderivate verwendet, die mindestens zwei Chloratome haben, die direkt mit einem Siliciumatom verbunden sind, z.B. $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 , $Cl-(SiCl_2O)_n-SiCl_3$ (wobei n für eine ganze Zahl steht), $SiCl_m(CH_3)_{4-m}$, $SiCl_m(C_2H_5)_{4-m}$ (wobei m für die ganze Zahl 2 oder 3 steht) und $HSiCl_2CH_3$, $HSiCl_2C_2H_5$, weil das Chlorsilanderivat nach der chemischen Bindung an die Oberfläche durch Wasser zu Silanol umgewandelt wird, so daß die Oberfläche hydrophil wird. Unter den Chlorsilanderivaten ist Tetrachlorsilan ($SiCl_4$), das sehr reaktionsfreudig ist, ein geringes Molekulargewicht hat und daher in der Lage ist, an der Oberfläche Hydroxylgruppen in hoher Dichte bereitzustellen, am meisten bevorzugt. Auf diese Weise können somit die hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche besser verstärkt werden als durch die Oxidationsbehandlung. Daran kann beispielsweise ein beliebiges Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel, das ein Fluoralkyl enthält, chemisch gebunden werden. Eine auf diese Weise gebildete chemisch gebundene Schicht hat eine höhere Dichte.

Als nichtwäßriges Lösungsmittel, das erfindungsgemäß zu benutzen ist, kommt jede organische Lösungsmittel in Betracht, das keinen aktiven Wasserstoff enthält, der mit dem Oberflächenbehandlungsmittel auf Chlorsilanbasis reagiert. Beispiele dafür sind Fluorkohlenwassertoffe wie

- 1,1-Dichlor-1-fluorethan,
- 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan,
- 1,1-Dichlor-2,2,3,3,3-pentafluorpropan,
- 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3-heptafluorpropan etc.;

Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Octan, Hexadecan und Cyclohexan; Ether wie Dibutyl- und Dibenzylether; oder Ester wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und Amylacetat.

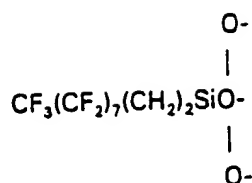
Die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende monomolekulare Schicht 4 kann unmittelbar auf der Oberfläche eines Halbleiterchips gebildet werden, wie in Fig. 1 gezeigt ist; im Fall eines Festkörper-Farbbildsensors, der mindestens ein Farbfilter 6 aufweist, das auf einer transparenten Platte 5 gebildet ist, die mit dem Halbleiterbauelement verbunden ist (wie in Fig. 3 gezeigt), kann sie auf der transparenten Platte 5 gebildet sein. Die transparente Platte 5 besteht im allgemeinen aus Glas o.ä.. Im Falle eines chipgebundenen Farbfilter-Festkörper-Farbbildsensors, der ein unmittelbar auf dem Halbleiterbauelement 1 gebildetes Farbfilter 6 aufweist (wie in Fig. 4 gezeigt), kann die wasser- und ölabweisende Schicht 4 außerdem unmittelbar auf dem Farbfilter 6 gebildet sein. Wie in Fig. 5 gezeigt, kann die wasser- und ölabweisende Schicht 4 außerdem einzeln auf beiden Oberflächen eines Farbfilters 6 gebildet sein, der auf einer transparenten Platte 5 gebildet ist, und auf der Oberfläche des Halbleiterbauelements 1. Wie in Fig. 7 gezeigt, können dann das Filter 6 und das Substrat 1 voneinander beabstandet mit Hilfe eines Klebers 7, der auch als Abstandshalter dient, miteinander verbunden sein. Auf diese Weise erhält man einen Festkörper-Farbbildsensor, der ein Farbfilter 6 und ein Halbleiterbauelement 1 aufweist, die auf den einander gegenüberliegenden Oberflächen eine wasser- und ölabweisende Schicht tragen.

Alle obenerwähnten Ausführungsformen werden von der Erfindung umfaßt.

Beispiel 1

Zunächst wurde ein mit einem organischen Lösungsmittel gewaschenes Halbleiterbauelement 1 etwa 2 Stunden in ein nichtwäßriges Lösungsmittel getaucht, das ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit einem Fluoralkyl enthielt, beispielsweise in eine Lösung, die aus etwa 2 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 80 Gew.-% n-Hexadecan (verwendbar waren Toluol, Xylol oder Dicyclohexan), 12 Gew.-% Kohlenstofftetrachlorid und 8 Gew.-% Chloroform hergestellt wurde. Da auf der Oberfläche des Halbleiterbauelements 1 eine Oxidschicht 2 gebildet war und die Oberfläche der Oxidschicht 2 eine große Anzahl Hydroxylgruppen 3 enthält (vgl. Fig. 2), wurde das Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit den Hydroxylgruppen umgesetzt und durch Abspaltung von Wasserstoff und Chlor gemäß einer Formel, wie sie beispielsweise als [Chem 1] angegeben ist, chemisch an die Oberfläche gebunden. Dann wurde eine etwa 1,5 nm (15 Ångström) dicke Schutzschicht als monomolekulare Fluoralkylschicht 4 gebildet, die chemisch an die ganze Oberfläche des Halbleiterbauelements 1 gebunden wurde, wie in Fig. 1 gezeigt.

[Chem 1]



Beispiel 2

Zunächst wurde ein Festkörper-Farbbildsensor mit Farbfilter 6 auf einer transparenten Platte 5 aus Glas, die über einen Kleber 7 mit einem Festkörper-Bildsensor verbunden war, mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen. Dann wurde der Festkörper-Farbbildsensor wie bei Beispiel 1 etwa 2 Stunden lang in ein nichtwäßriges Lösungsmittel getaucht, das ein Chorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit einem Fluoralkyl enthielt, beispielsweise in eine Lösung, die aus etwa 2 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 80 Gew.-% n-Hexadecan (verwendbar waren Toluol, Xylol oder Dicyclohexan), 12 Gew.-% Kohlenstofftetrachlorid und 8 Gew.-% Chloroform hergestellt wurde. Da auf der Oberfläche der transparenten Platte 5 und des Halbleiterbauelements 1 des Festkörper-Farbbildsensors eine Oxidschicht 2 gebildet war und die Oberfläche dieser Oxidschicht eine große Anzahl Hydroxylgruppen 3 enthält, wurde das Oberflächenbehandlungsmittel mit der Hydroxylgruppe umgesetzt und durch Abspaltung von Wasserstoff und Chlor chemisch an die Oberfläche gebunden, und zwar entsprechend der als [Chem 1] angegebenen Formel. Dann wurde eine etwa 15 Ångström dicke Schutzschicht als monomolekulare Fluoralkylschicht 4 gebildet, die an die gesamte Oberfläche der transparenten Platte 5 chemisch gebunden wurde, wie in Fig. 3 gezeigt. Der Zustand, daß eine wasser- und ölabweisende Schutzschicht auf dem Bildbereich mit dem Farbfilter gebildet war, wurde in Fig. 3 nur im Hinblick auf die Aufgabe der Erfindung gezeigt, bei einem Festkörper-Farbbildsensor Bildfehler zu verhindern.

Beispiel 3

Zunächst wurde ein auf einem chipgebundenen Farbfilter-Festkörper-Farbbildsensor mit einem Farbfilter 6 aus organischem Material, das unmittelbar auf einem Halbleiterbauelement 1 gebildet war, einer Plasmabehandlung, der Bestrahlung mit UV-Licht usw. unterworfen, um die Oberfläche des organischen Filters hydrophil zu machen. Anschließend

wurde das Festkörper-Farbbildabtastbauelement wie bei Beispiel 1 etwa 2 Stunden lang in ein nichtwäßriges Lösungsmittel getaucht, das ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit einem Fluoralkyl enthielt, beispielsweise in eine Lösung, die aus etwa 2 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 80 Gew.-% n-Hexadecan (verwendbar waren Toluol, Txlol oder Dicyclohexan), 12 Gew.-% Kohlenstofftetrachlorid und 8 Gew.-% Chloroform hergestellt wurde. Da auf der Oberfläche des Farbfilters 6 und des Halbleiterbauelements 1 des Festkörper-Farbbildsensors eine Oxidschicht 2 gebildet war und die Oberfläche dieser Oxidschicht eine große Anzahl Hydroxylgruppen 3 enthält, wurde das Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit der Hydroxylgruppe umgesetzt und durch Abspaltung von Wasserstoff und Chlor chemisch an die Oberfläche gebunden, und zwar entsprechend der als [Chem 1] angegebenen Formel. Dann wurde eine etwa 15 Ångström dicke Schutzschicht als monomolekulare Fluoralkylschicht 4 gebildet, die an die gesamte Oberfläche des Farbfilters 6 chemisch gebunden wurde, wie in Fig. 4 gezeigt. Der Zustand, daß auf dem Bildbereich mit dem Farbfilter eine wasser- und ölabweisende Schutzschicht gebildet war, wurde in Fig. 4 nur im Hinblick auf die Aufgabe der Erfindung gezeigt, bei einem Festkörper-Farbbildsensor Bildfehler zu verhindern.

Beispiel 4

Zunächst wurden, wie in Fig. 5 gezeigt, ein auf einer transparenten Platte 5 gebildetes Farbfilter 6 und ein Halbleiterbauelement 1, auf dem ein Festkörper-Bildabtastbauelement gebildet war, einzeln wie bei Beispiel 1 behandelt, wodurch auf der gesamten jeweiligen Oberfläche eine chemisch gebundene monomolekulare Schutzschicht 4 entstand.

Anschließend werden, wie in Fig. 6 gezeigt, die Klebebereiche 8 des Farbfilters 6 und des Halbleiterbauelements 1 jeweils trocken geätzt, um die chemisch gebundene monomolekulare Schutzschicht 4 teilweise von diesen Bereichen zu entfernen.

Zuletzt wurde, wie in Fig. 7 gezeigt, auf die geätzten Bereiche ein Kleber 7 aufgetragen, um das Farbfilter 6 und das Festkörper-Bildabtastbauelement miteinander zu verbinden und so einen Festkörper-Farbbildsensor zu schaffen.

Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wurde die wasserabweisende Eigenschaft des Siliciumsubstrats mit der bzw. ohne die erfindungsgemäße chemisch gebundene Schicht durch Messen des Kontaktwinkels abgeschätzt.

Die wasserabweisenden Eigenschaften eines Festkörpers werden im allgemeinen durch Messen des Kontaktwinkels zwischen einer Flüssigkeit und der Oberfläche des Festkörpers abgeschätzt. Fig. 8 zeigt den Zustand der Benetzung, bei dem ein Flüssigkeitstropfen auf einen Festkörper gegeben wird. Die Beziehung zwischen Benetzung und Kontaktwinkel wird wie folgt angegeben:

$$A = \gamma_s - \gamma_{sl} \cos \theta$$

(wobei A: Netzbarkeit (mN/m), γ_s : Oberflächenspannung des Festkörpers, γ_{sl} : Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit, θ : Kontaktwinkel). Je größer daher der Kontaktwinkel θ , desto kleiner wird A, was geringere Netzbarkeit, d.h. stärkere Wasserabweisung bedeutet.

Der Kontaktwinkel wurde mit einem automatischen Winkelmeßgerät (Typ CA-Z, Hersteller Kyowa Kaimenkagaku Co., Ltd.) gemessen, die in Fig. 9 gezeigt ist. Der Versuch wurde in einem Reinlabor durchgeführt, in dem Temperatur, Feuchtigkeit und Staubgehalt gesteuert waren. Die bei der Messung verwendete Flüssigkeit war reines Wasser.

Der an der Spitze 10 der Injektionsnadel des Geräts gebildete Flüssigkeitstropfen 9 wurde auf die saubere Oberfläche des Siliciumsubstrats 11 sowohl mit dem erfindungsgemäßen chemisch gebundenen Filter als auch ohne dasselbe aufgebracht, indem die Nadel mit der jeweiligen Oberfläche in Berührung gebracht wurde. Der Tropfen 1 auf der Oberfläche des Substrats 11 wurde mit einer CCD-Kamera 12 durch ein Mikroskop fotografiert. Das Foto wurde dann einer Bildanalyse durch einen Computer unterzogen, und die Kontaktwinkel wurden automatisch gemessen.

Das Ergebnis war, daß der Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche des Substrats ohne das erfindungsgemäße Filter über das ganze Sehfeld des Monitors unregelmäßig verteilt war. Die Form der Tropfengrenze war instabil und die Messung ungleichmäßig, jedoch ergab sich ein mittlerer Winkel von etwa 5°. Demgegenüber hatte der Kontaktwinkel des Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche des Substrats mit der erfindungsgemäßen monomolekularen Schicht etwa 100°.

Beispiel 6

In ähnlicher Weise wie bei Beispiel 5 wurde die ölabweisende Eigenschaft gemessen, indem statt Wasser ein Gemisch aus Wasser und Ethylenglykolmonoethylether verwendet wurde. Das Ergebnis lautet wie folgt:

Gehalt an Ethylenglykolmonoethylether
(Gew.-%)

Kontaktwinkel

97,0 %

63,0°

14,4 %

84,3°

92 122 074.5-2203 (EP 0 548 997)

Patentansprüche

1. Halbleiterbauelement (1), aufweisend eine chemisch an eine Oberfläche der Vorrichtung gebundene wasser- und ölabweisende Schicht (4),
dadurch gekennzeichnet, daß
die Schicht (4) mit Siloxan-Bindungen chemisch an die Oberfläche gebunden ist, Fluoralkyl- oder Alkylgruppen aufweist und eine Dicke in der Größenordnung eines Nanometers hat.
2. Festkörper-Farbbildsensor, aufweisend ein Halbleiterbauelement (1), ein Farbfilter (6) und eine transparente Platte (5), die in dieser Reihenfolge eng aneinanderhaften, wobei an die obere Oberfläche der transparenten Platte (5) eine wasser- und ölabweisende Schicht (4) gemäß Anspruch 1 chemisch gebunden ist.
3. Festkörper-Farbbildsensor nach Anspruch 2, wobei das Farbfilter (6) und die transparente Platte (5) eng aneinanderhaften und an dem Halbleiterbauelement (1), die dem Farbfilter (6) gegenübersteht, mit einem Abstand anhängen und wobei die wasser- und ölabweisende Schicht (4) an jede Oberfläche der transparenten Platte (5), des Farbfilters (6) und dem Halbleiterbauelement (1) chemisch gebunden ist.
4. Festkörper-Farbbildsensor nach Anspruch 3, wobei die Schicht aus Fluoralkyl- oder Alkylgruppen eine monomolekulare Schicht ist.

Fig. 1

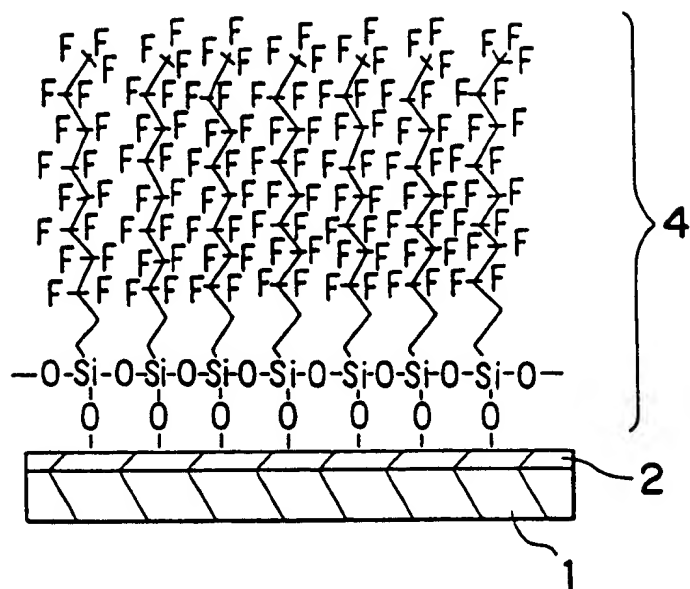


Fig. 2

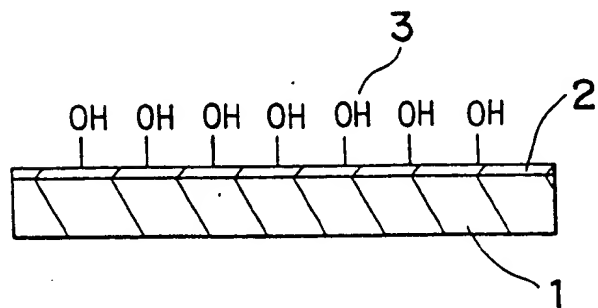


Fig. 3

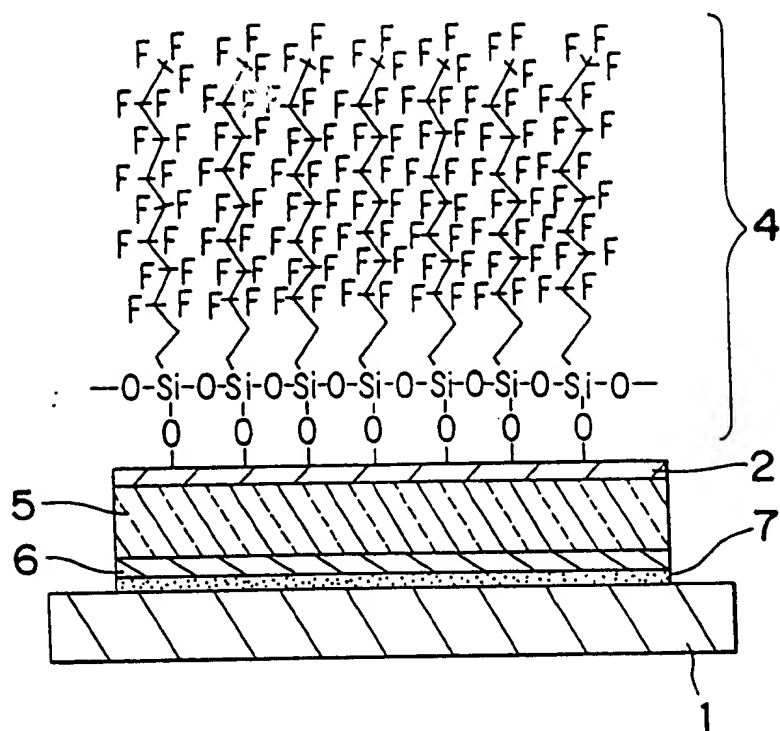


Fig. 4

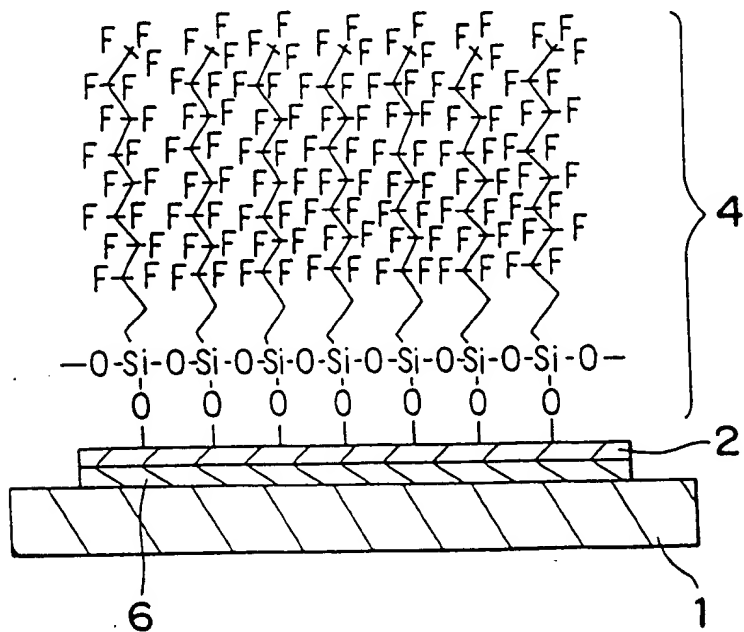


Fig. 5

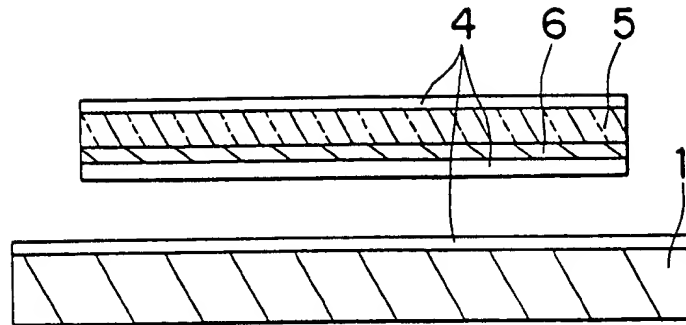


Fig. 6

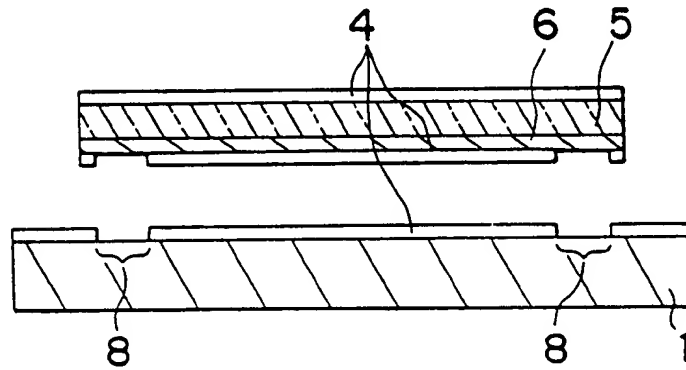


Fig. 7

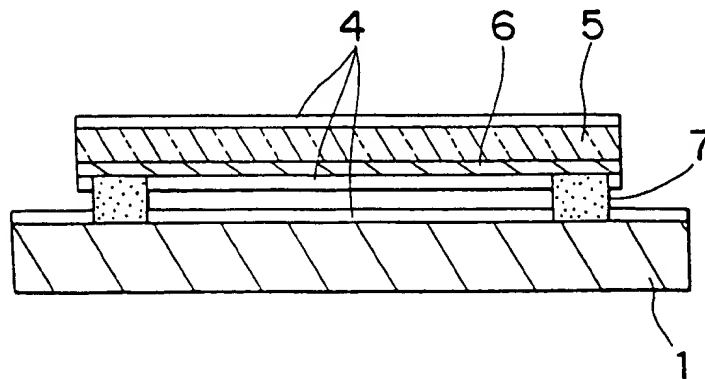


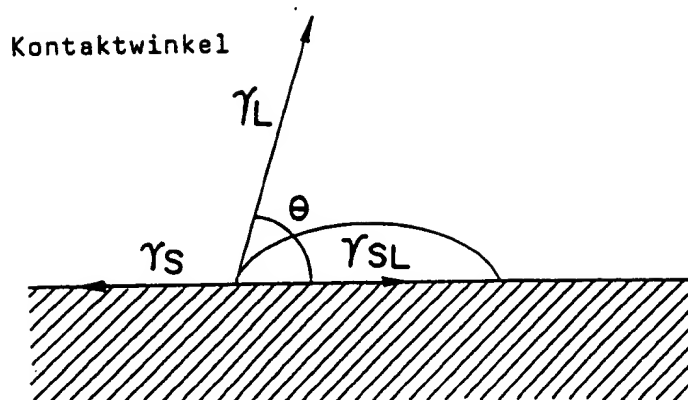
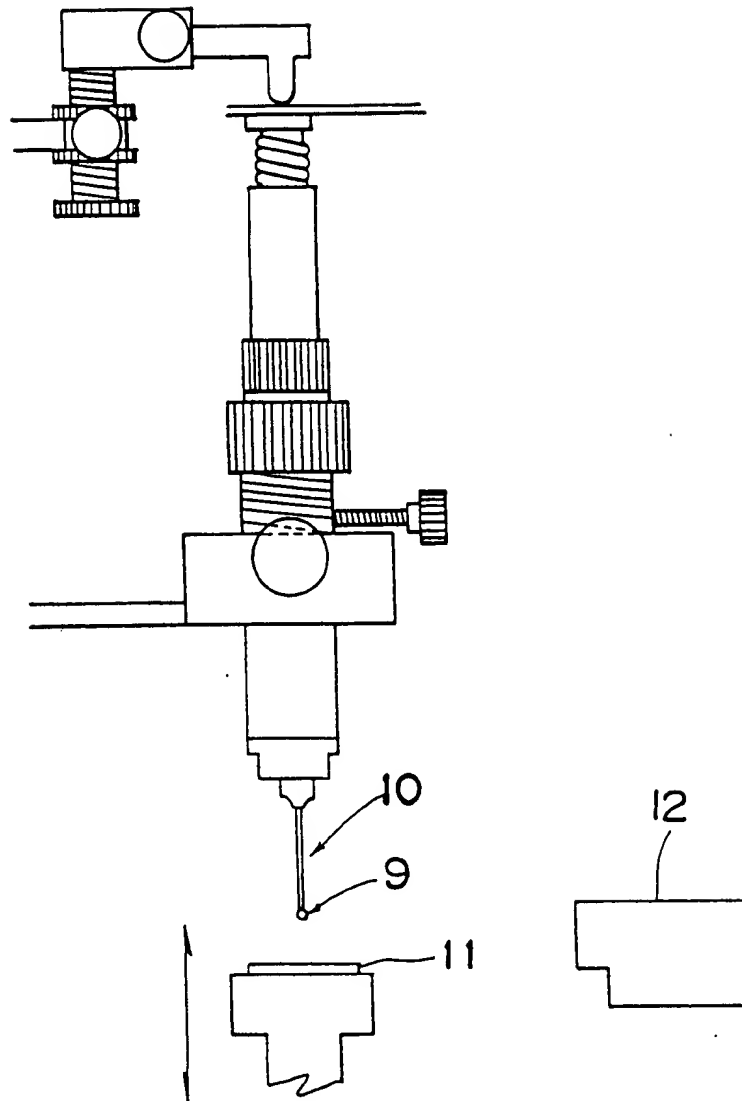
Fig. 8

Fig. 9



European Patent
Office

PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

which under Rule 45 of the European Patent Convention EP 94 12 0592
shall be considered, for the purposes of subsequent
proceedings, as the European search report

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
X	US-A-3 716 907 (ANDERSON) * column 3, line 36 - column 4, line 31; figure 7 * ---	1,2,4	H01L23/485 H01L31/0224
A	US-A-4 258 382 (HARRIS) * column 2, line 58 - column 3, line 20 * ---	1	
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN., vol.27, no.9, February 1985, NEW YORK US page 5252 LEVINE ET AL 'solder terminal for semiconductor devices' * the whole document * ---	1-8	
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN., vol.20, no.12, May 1978, NEW YORK US page 5317 AHN ET AL 'Permalloy solder barrier for devices with gold conductor metallization' --- -/--	1-8	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			H01L
INCOMPLETE SEARCH			
<p>The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the provisions of the European Patent Convention to such an extent that it is not possible to carry out a meaningful search into the state of the art on the basis of some of the claims</p> <p>Claims searched completely : Claims searched incompletely : 1-8 Claims not searched : Reason for the limitation of the search:</p> <p>see sheet C</p>			
Place of search		Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE		3 April 1995	Greene, S
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
<p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/14568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : Please See Extra Sheet.

US CL : Please See Extra Sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 156/307.3; 428/209, 229, 447; 525/421, 422, 423, 424; 526/262; 528/422; 548/521, 522.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

search terms: maleimide; composite#

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 5,314,513 A (MILLER ET AL) 24 May 1994 (24-05-94), column 7, lines 6-10; column 14, lines 22-40; column 17, lines 61-68; column 19, lines 7-13, column 2, lines 41-46.	1-8, 10, 12-15 19-23 ----- 9, 11
X	US 5,405,686 A (PORTELLI ET AL) 11 April 1995 (11-04-95), column 4, lines 11-15; column 5, lines 50-53; column 8, lines 5-7 and 25-27.	1-4, 7, 17, 18
Y	US 4,876,153 A (THORFINNSEN ET AL) 24 October 1989 (24-10-89), column 2, lines 50-60; column 3, lines 4-6 and 35-36; column 4, lines 1-5, 9-11 and 28-32.	1, 3, 7-9, 11, 13, 19, 20, 22, 23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*X*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
E earlier document published on or after the international filing date	*Y*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*A*	document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

30 OCTOBER 1997

Date of mailing of the international search report

28 NOV 1997

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

JOHN R. HARDEE

Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US97/14568

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-23

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US97/14568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

IPC (6):

B32B 3/00, 9/04; C07D 207/452; C08F 22/40, 283/04; C08G 73/00; C09J 5/02; D03D 3/00.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

US CL :

156/307.3; 428/209, 229, 447; 525/421, 422, 423, 424; 526/262; 528/422; 548/521, 522.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

09 / 8 3 0 0 3 8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999 P 2843 P	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 03290	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/09/2000
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/09/1999	
Anmelder OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO. OHG et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

DE 00/03290

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9810920	A	19-03-1998	US 5789757 A AU 4074597 A EP 0925175 A	04-08-1998 02-04-1998 30-06-1999
JP 54135845	A	22-10-1979	JP 60010548 B	18-03-1985
SU 1152750	A	30-04-1985	NONE	
JP 11168154	A	22-06-1999	US 5973337 A	26-10-1999
EP 0588040	A	23-03-1994	US 5265792 A CN 1086046 A, B DE 69329522 D EP 0739043 A EP 0843365 A JP 6177435 A US 5475241 A	30-11-1993 27-04-1994 09-11-2000 23-10-1996 20-05-1998 24-06-1994 12-12-1995
EP 0720241	A	03-07-1996	US 5472886 A JP 8236808 A	05-12-1995 13-09-1996
EP 0660403	A	28-06-1995	JP 3054021 B JP 7193070 A KR 184025 B US 5506451 A	19-06-2000 28-07-1995 15-04-1999 09-04-1996
US 5784258	A	21-07-1998	JP 10313076 A	24-11-1998
JP 02102594	A	16-04-1990	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE 00/03290

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01L33/00 H05K3/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01L H05K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 10920 A (QUANTUM MATERIALS INC) 19. März 1998 (1998-03-19) Ansprüche 1,13,21 ---	16-20
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197948 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1979-86850B XP002159458 & JP 54 135845 A (HODOGAYA CHEM IND), 22. Oktober 1979 (1979-10-22) Zusammenfassung --- -/--	16,17,19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

van der Linden, J.E.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEZEICHNETE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198545 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1985-281455 XP002159459 & SU 1 152 750 A (PASHKOVSKAYA L), 30. April 1985 (1985-04-30) Zusammenfassung</p> <p>----</p>	16,17
A	<p>JP 11 168154 A (MOTOROLA INC) 22. Juni 1999 (1999-06-22) -& US 5 973 337 A (MOTOROLA INC) 26. Oktober 1999 (1999-10-26) das ganze Dokument</p> <p>----</p>	1,7,8,16
A	<p>EP 0 588 040 A (HEWLETT PACKARD CO) 23. März 1994 (1994-03-23) das ganze Dokument</p> <p>----</p>	1,8,16
A	<p>EP 0 720 241 A (AT & T CORP) 3. Juli 1996 (1996-07-03) das ganze Dokument</p> <p>----</p>	1,8,16
A	<p>EP 0 660 403 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC) 28. Juni 1995 (1995-06-28) Spalte 6, Zeile 53 -Spalte 9, Zeile 48</p> <p>----</p>	1,8,16
A	<p>US 5 784 258 A (QUINN K) 21. Juli 1998 (1998-07-21) Spalte 3, Absatz 3</p> <p>----</p>	1,8,16
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 316 (E-0949), 6. Juli 1990 (1990-07-06) & JP 02 102594 A (NEC CORP), 16. April 1990 (1990-04-16) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1,8